



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003142435 A**(43) Date of publication of application: **16.05.03**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/304**  
**B24B 37/00**  
**B24B 57/02**  
**C09K 3/14**(21) Application number: **2001334107**(71) Applicant: **FUJIMI INC**(22) Date of filing: **31.10.01**(72) Inventor: **TAKAMI SHINICHIRO**  
**INA KATSUYOSHI**(54) **ABRASIVE COMPOUND AND POLISHING  
METHOD USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive compound which hardly produces polishing marks and is superior in cleaning properties.

SOLUTION: An abrasive compound is composed of colloidal silica, a kind of bicarbonate, and water. Impurity elements contained in the abrasive compound are each 100 ppb or below in concentration, and the abrasive compound may contain hydrogen peroxide.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142435

(P2003-142435A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 4 7
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 3 C 0 5 8
57/02		57/02	
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
			5 5 0 Z
		審査請求	未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)
(21) 出願番号	特願2001-334107(P2001-334107)	(71) 出願人	000236702
			株式会社フジインコーポレーテッド
(22) 出願日	平成13年10月31日 (2001. 10. 31)		愛知県西春日井郡西枇杷島町地鎮2丁目1番地の1
		(72) 発明者	高 見 信一郎
			愛知県西春日井郡西枇杷島町地鎮二丁目1番地の1 株式会社フジインコーポレーテッド内
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次 (外 3 名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 研磨傷の発生が著しく少なく、洗浄性に優れた研磨用組成物の提供。

【解決手段】 コロイダルシリカ、少なくとも一つの重炭酸塩、および水、を含んでなる研磨用組成物であって、研磨用組成物中の不純物元素の各元素濃度がそれぞれ1 0 0 p p b以下である研磨用組成物。さらに過酸化水素を含んでなることもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記（a）～（c）（a）コロイダルシリカ、（b）重炭酸アンモニウム、重炭酸リチウム、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの重炭酸塩、および（c）水、の各成分を含んでなる研磨用組成物であって、研磨用組成物の2A族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族、ランタノイド、およびアクチノイドに包含される各元素、ならびにアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、ビスマス、フッ素、および塩素の各元素濃度がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする研磨用組成物。

【請求項2】コロイダルシリカがゾルゲル法により生成されたものである、請求項1に記載の研磨用組成物。

【請求項3】比表面積を基準とするコロイダルシリカの粒子径が70～110nmの範囲内であり、かつ光学的に測定されるコロイダルシリカの粒子径が180～260nmの範囲内である、請求項1または2に記載の研磨用組成物。

【請求項4】重炭酸塩の含有量が、70～220ppmの範囲内である、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項5】（d）過酸化水素をさらに含んでなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項6】過酸化水素の含有量が、10～200ppmの範囲内である、請求項5に記載の研磨用組成物。

【請求項7】研磨用組成物のpHが5～8の範囲内である、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項8】研磨用組成物の電気伝導度が、80～210 $\mu$ S/cmの範囲内であり、かつオストワルト粘度計で測定される粘度が、1.7～2.5mPasの範囲内である、請求項1～7のいずれか1項に記載の研磨用組成物。

【請求項9】半導体デバイスの製造工程において、請求項1～8のいずれか1項に記載の研磨用組成物を用いて、半導体デバイスを研磨することを特徴とする、半導体デバイスの研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、半導体デバイス表面平坦化加工に好適な研磨用組成物に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、半導体デバイス製造に係るデバイスウェーファのプロセス加工時において、いわゆる化学的・機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing、以下、CMPという）技術が適用されている半導体デバイスの研磨において、研磨傷の発生が著しく少なく、かつ洗浄性に優れた研磨用組成物に関するものである。

【0002】従来の技術

近年のコンピュータ製品の進歩は目覚ましく、これに使用される部品、たとえばULSIは、年々高集積化、高速化の一途をたどっている。これに伴い、半導体装置のデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなっている。

【0003】その中で、その平坦化工程を研磨によって達成しようとする試みがなされ、現在、多くのデバイス製造プロセスの一つとして活用されている。この研磨工程は、一般的にはCMPと呼ばれており、今後もその利用頻度は増すものと予想される。現在、CMP工程において使用される研磨用組成物は、フュームドシリカを水に分散させたスラリーを用いるものが多く、それらは主に絶縁膜の平坦化に利用されている。

【0004】一般的に、フュームドシリカを用いたスラリーとしては、フュームドシリカに水酸化カリウムまたはアンモニアなどのアルカリを加え、水に分散させたものが用いられている。アルカリを加えるのは、フュームドシリカを水中に安定に分散させるため、かつ、絶縁膜などに対する高い研磨速度を達成するためである。従って、このようなスラリーのpHは一般的に9以上であることが多い。

【0005】しかしながら、従来のフュームドシリカ含有スラリーは、フュームドシリカ微粒子が凝集することがあった。これは、スラリー中に存在する不純物が原因と推測される。そのメカニズムは図1に示しておりである。図1には、不純物としてアルミニウムイオンが存在する場合を示している。スラリーはアルカリ性であり、不純物がない状態ではシリカ微粒子はスラリー中に安定に分散している。しかし、アルミニウムイオンが存在すると、アルミニウムイオンに水中の水酸基が配位する。このアルミニウムイオンに配位した水酸基と、シリカ微粒子表面の水酸基とが脱水縮合を起こし、その結果、フュームドシリカ微粒子の表面にあるケイ素原子が不純物を介して結合し、凝集を起こすものと考えられる。

【0006】このような凝集現象は、熱および圧力が発生し、脱水縮合が起こりやすくなっている研磨時において生じる。このとき発生する凝集体は、研磨時にウェーファ表面に傷を発生させやすく、結果的にデバイスの歩留まりを悪化させる。さらに、研磨時には、ウェーファ表面の原子とシリカ微粒子表面の原子とが不純物を介して結合し、シリカ微粒子がウェーファ表面に付着する。このように付着した微粒は、研磨終了後もウェーファ表面にとどまり、通常の洗浄では取り除かれないことが多く、洗浄後のウェーファ表面にシリカ粒子が残留してしまい、さらにデバイスの歩留まりを悪化させてしまう。さらに、スラリーは凝集体の除去を目的に濾過に付されることもあり、すなわち、スラリーを使用する前にフィルターを用いて濾過したり、スラリーを

循環使用する際に、その循環ライン中に濾過工程を設けてスラリー中に存在する凝集体を除去することが一般的になされている。しかしながら、シリカの粒子がフィルターを通過する際に、その水圧により脱水縮合が起こり、粒子の凝集が発生することがある。言い換えると、凝集体を除去するための濾過によって、かえって凝集体が発生せしめてしまうことになりかねないのである。

【0007】このような観点から、研磨時や濾過時にシリカ微粒子の凝集が起こりにくく、凝集体による研磨傷の発生が少なく、かつ研磨後の洗浄性に優れた研磨用組成物を提供することである。本発明は、上記問題を効果的に解決するためになされたものである。即ち、本発明の目的は、凝集体による研磨傷の発生が少なく、かつ研磨後の洗浄性に優れた研磨用組成物を提供することである。

【0008】

【発明の概要】本発明による研磨用組成物は、下記

(a) ~ (d) の各成分を含んでなるものであって、  
(a) コロイダルシリカ、(b) 重炭酸アンモニウム、重炭酸リチウム、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの重炭酸塩、および(c) 水、を含んでなるものであって、研磨用組成物の2A族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族、ランタノイド、およびアクチノイドに含まれる各元素、ならびにアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、ビスマス、フッ素、および塩素の各元素濃度がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とするものである。

【0009】本発明によれば、シリカ微粒子の凝集体による研磨傷の発生が極めて少なく、かつ研磨後の洗浄性に優れた研磨用組成物が提供される。

【0010】

【発明の具体的な説明】(a) コロイダルシリカ

本発明による研磨用組成物は、コロイダルシリカを含んでなる。コロイダルシリカは、研磨材として機械的加工を担うものである。コロイダルシリカには、既知のいくつかの結晶形態を持ち、また、製造方法も各種知られている。本発明による研磨用組成物には、本発明の効果を損なわれないように不純物含有量が少ないものが好ましいが、それらの結晶形態、および製造方法にとらわれることなく、任意のものが使用できる。その中でもゾルゲル法により生成されるコロイダルシリカが好ましい。ゾルゲル法によるコロイダルシリカは、一般的には、ケイ酸メチルをメタノール、アンモニア、および水からなる溶液中に溶解させ、加水分解させることにより製造される。このような方法によれば、不純物含有量の少ないコロイダルシリカの分散液を製造することができる。

【0011】ゾルゲル法以外のコロイダルシリカの製造方法としては、例えば、四塩化ケイ素を加熱して製造する方法、および、ケイ酸ナトリウムをイオン交換し、コ

ロイダルシリカを成長させる方法などがある。しかしながら、四塩化ケイ素を出発原料として使用する方法では、できあがったコロイダルシリカには塩素が不純物として混入することがある。また、ケイ酸ナトリウムを原料として用いた方法では、原料中にアルカリ土類金属や、銅、鉄、クロム等の金属不純物が含まれていることが一般的である。従って、これらの方法により製造されたコロイダルシリカを用いる場合には、不純物を除去するための精製処理を行うことが好ましい。

【0012】本発明によるコロイダルシリカの研磨用組成物に対する含有量は、適切な研磨速度を維持し、研磨用組成物の安定な分散状態を保ち、かつ研磨用組成物の製造を容易にするという観点から、一般的には、10~25重量%、好ましくは15~22重量%の範囲内である。コロイダルシリカの含有量が上記に示された範囲内であれば、適切な研磨速度、具体的には300~2,000Å/min、を達成でき、かつ長期にわたって安定に保存することができる。工程時間の短縮という観点からは、研磨速度は高いことが望ましいが、デバイスの平坦化研磨においては、研磨速度が高すぎると、研磨時間などの調整による加工量の制御が困難になったり、研磨傷の発生が多くなったりするなどの問題が起こるため、研磨速度は前記した範囲内にするのが好ましい。

【0013】また、本発明による研磨用組成物に用いるコロイダルシリカの大きさは、窒素吸着法(BET法)にて測定された表面積と粒子の密度から計算された表面積から算出される平均粒子径(以下、表面積粒子径と記す)で、一般的には70~110nmの範囲内である。更に、光学式粒径測定装置、例えばCOULTERN 4 plus (COULTER社製)、により光学散乱法にて計測される平均粒子径(以下、光学式粒子径と記す)で、一般的には、180~260nm、好ましくは200~240nm、の範囲内である。コロイダルシリカの粒子径がこの範囲であれば、研磨速度を適切に維持することができるうえ、研磨用組成物を長期間にわたって安定に保存することができる。

【0014】(b) 重炭酸塩

本発明による研磨用組成物は、重炭酸アンモニウム、重炭酸リチウム、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一つの重炭酸塩を含んでなる。これらのうち、研磨後のウェーファー表面の汚染を防止するという観点から、重炭酸アンモニウムを用いることが好ましい。

【0015】本発明による研磨用組成物において、重炭酸塩は前記したコロイダルシリカを組成物中で安定に分散させる作用を発揮するのである。このような作用は、重炭酸塩が組成物中に存在することで、コロイダルシリカ表面に電気二重層が、容易に且つ安定に形成されるためと推測される。この結果、研磨用組成物全体の粘度が下がり、研磨用組成物の取り扱い性が容易になると

いう効果も発現する。本発明による研磨用組成物において、重炭酸塩の含有量は、研磨用組成物中のシリカ微粒子の分散安定性を維持するという観点から、一般に70～200ppm、好ましくは80～150ppm、の範囲内である。重炭酸塩の添加量は、コロイダルシリカの分散安定性を維持できる最低限の量を添加すればよく、経済性及び研磨後のウェル表面の汚染などを考慮しても、少ないことが好ましい。

#### 【0016】(c) 水

本発明による研磨用組成物は媒体として水を含んでなる。本発明による研磨用組成物に用いられる水は、工水、市水、イオン交換水および蒸留水のいずれの水も使用可能であるが、実質的に金属イオンを含有していないものが好ましい。特に、金属イオンを実質的に含有しないイオン交換水を通過し、異物を除去したものを使用することが好ましい。

#### 【0017】(d) 過酸化水素

本発明による研磨用組成物は、過酸化水素を含んでなることが好ましい。この過酸化水素は、研磨用組成物中では、パケテリア、カビ、微生物などが発生するのを抑制するために用いるものである。その含有量は、含まれる場合には、一般的には10～200ppm、好ましくは20～150ppm、の範囲内である。過酸化水素の添加量は、前記目的を達成できる最低限の量を添加すればよく、経済性及び研磨後のウェル表面の汚染などを考慮しても、少ないことが好ましい。

#### 【0018】研磨用組成物

本発明による研磨用組成物は、前記した(a)～(d)の各成分を含んでなるものである。そして、その研磨用組成物中の2A族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族、ランタノイド、およびアクチノイドに包含される各元素、ならびにアルミニウム、バリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、ビスマス、フッ素、および塩素の各元素(以下、これらの元素を単に不純物ということが必要である。さらには、これらの各元素の濃度が50ppb以下であることがより好ましい。このように、不純物元素が少ないことによって、本発明による研磨用組成物は、研磨傷の発生を著しく抑制し、かつ優れた洗浄性を発揮するものである。

【0019】さらには、本発明による研磨用組成物が過酸化水素を含有する場合においては、過酸化水素の分解が抑制されている。これは、不純物として組成物中に存在する遷移金属は、過酸化水素の分解を加速させる作用を有するが、そのような元素の含有量が著しく低い本発明による研磨用組成物では、過酸化水素が分解しにくくなっている。従って、過酸化水素の効果、すなわちパケテリアなどの繁殖抑制効果、及び長期間発現し、研磨用組成物を長期にわたって安定に保存できる。

【0020】本発明による研磨用組成物は、前記各成分

を混合して、溶解または分散させることにより製造される。各成分の添加順序は特に限定されない。また、溶解または分散も任意の方法、例えば翼式攪拌機による攪拌、超音波の印加など、により行うことができる。

【0021】本発明による研磨用組成物は、前記の各成分を配合した後、濾過して巨大粒子や溶解していない異物などを除去するために濾過することが好ましい。濾過は、行う場合には、開口径が少なくとも10μm以下、好ましくは5μm以下、より好ましくは1μm以下、のある巨大粒子や異物による研磨傷の発生を抑制するために、本発明による研磨用組成物を調整する場合には濾過を行うことが好ましい。

【0022】本発明による研磨用組成物は、そのまま研磨用組成物として使用できる状態で供給することができるほか、であるが、前記の各成分を高濃度で含有する、すなわち濃縮された研磨用組成物を準備しておき、使用時に希釈して所望の組成物を得ることも可能である。あるいは、組成物を2以上の液剤に分けて準備しておくことも可能である。例えば、(a)コロイダルシリカおよび(c)水からなる第一液と、(d)過酸化水素、(b)重炭酸塩、および(c)水からなる第二液とに分けて準備し、使用時にこれら2つの組成物を混合して使用することも可能である。保存安定性の面から組成物を2液に分けることは有利である場合がある。

【0023】これら不純物の濃度の測定は、通常用いられている分析装置、例えば誘導結合プラズマ質量分析装置(ICM-MS)、誘導結合高周波プラズマ分光分析装置(ICP分光分析装置)、原子吸光分析装置等により行うことができる。また、フッ素および塩素の測定には、イオンクロマトグラフィーなどを用いることができる。

#### 【0024】pH

本発明による研磨用組成物のpHは、各成分の配合量によって変化するが、一般には5～8、好ましくは6～7.5、の範囲内である。研磨用組成物のpHが中性に近いことによって、組成物中の水酸基の量が低くなり、コロイダルシリカの凝集が特に抑制され、その結果、本発明の効果が強く発現するようになる。さらには、研磨用組成物が中性に近いことは、取り扱いおよび安全性の面で好ましく、また環境に対する配慮からも好ましい。本発明による研磨用組成物における成分のうち、重炭酸塩の量が最もpHに影響する。重炭酸塩の適切な含有量は前記したとおりであるが、適切な量の重炭酸塩を含んでなる研磨用組成物は、上記範囲のpHとなることが一般的である。ここで、重炭酸塩は緩衝剤として作用しているということもできる。

#### 【0025】重気伝導度

本発明による研磨用組成物は、一般的には80～210μS/cm、好ましくは90～160μS/cm、の範

囲内の電気伝導度を示す。本発明による研磨用組成物において、電気伝導度は主に重炭酸塩の添加量に左右される。重炭酸塩の適切な含有量は前記したとおりであるが、適切な量の重炭酸塩を含んでなる研磨用組成物は、上記範囲の電気伝導度を有することが一般的である。なお、不純物が存在する場合、研磨用組成物の電気伝導度が変化することがあり、不純物の存在は電気伝導度の測定により検出することができることもある。

#### 【0026】粘度

本発明による研磨用組成物は、オストワルト粘度計によって測定した粘度が、一般に1.7～2.5 mPa s、好ましくは1.8～2.3 mPa s、である。本発明による研磨用組成物において、粘度は組成物中に存在するシリカ微粒子の表面に形成される電気二重層が安定に形成された場合に低くなる傾向があり、そのとき同時に分散安定性も優れたものとなる。ここで、粘度は前記した電気伝導度と同様に重炭酸塩の添加量に左右されるが、適切な量の重炭酸塩を含んでなる研磨用組成物は、上記範囲の粘度を有することが一般的である。粘度は、研磨用組成物を配管を經由して供給する場合に、高い圧力が必要になったり、配管の細い部分で閉塞したりしないように、あるいは研磨用組成物をフィルターを用いて濾過する場合に目詰まりが頻繁に起こらないように、高すぎないことが好ましい。

#### 【0027】研磨方法

本発明による研磨用組成物は、一般に半導体デバイスの研磨に用いられるものである。本発明による研磨用組成物は、従来のいかなる研磨方法や研磨条件と組み合わせることもできる。

【0028】例えば、研磨機として、片面研磨機、両面研磨機、および他を使用することができる。また、研磨パッドは、スウェードタイプ、不織布タイプ、植毛布タイプ、起毛タイプ等を用いることができる。また、半導\*

\* 体デバイスの研磨において、表面をより平坦にするために、2段階以上の研磨をすることがある。このような多段階での研磨において、本発明による研磨用組成物を初期の研磨あるいは後期の研磨、すなわち仕上げ研磨、のいずれにも用いることができる。本発明による研磨用組成物は、研磨傷の発生が少なく、また研磨後の表面に研磨材などの付着が少ないため、特に仕上げ研磨に用いることが好ましい。

#### 【0029】

##### 【実施例】実験1

表2に示される通りの、濃度、表面積粒子径、および光学式粒子径を有するコロイダルシリカ分散物をゾルゲル法で調製した。なお、コロイダルシリカ分散物の分散媒は、すべて水に置換してから実験を行った。これらコロイダルシリカの不純物元素の含有量は、いずれも50 ppb以下であった。ついて、各分散物に重炭酸アンモニウムを90 ppm、過酸化水素を50 ppm含有させ、開口径5 μmのフィルターによって濾過を行い、研磨用組成物を調製した。このようにして実施例1～19の研磨用組成物を得た。また、比較例として市販のフュームドシリカスラリー（SS-25、Cabot Microelectronics社製）を開口径5 μmのフィルターで濾過し、研磨用組成物として使用した。（比較例1）。SS-25について、ICP分光分析装置で金属不純物を測定した結果は下記の通りであった。

Mg:5ppb未満 Al:63ppb Ca:30ppb未満 Ti:21ppb Cr:344ppb Fe:1,250ppb Ni:153ppb Cu:10ppb未満 Zn:10ppb未満 Ag:5ppb未満 Pb:30ppb未満 Na:1,491ppb

【0030】実施例1～19および比較例1の研磨用組成物を用いて、下記の研磨条件および洗浄条件にて研磨および洗浄を行った。

#### <研磨条件>

研磨機:	片面CMP研磨機 (CMS 200、東芝機械製)
被加工物:	TEOSブランケットウェーファー (CVD法により製膜された8インチウェーファー)
研磨パッド:	ポリウレタン製の植毛研磨パッド (IC-1000/Suba 400、Rodel Inc社製)
加工圧力:	7 psi (約50 kPa)
加工時間:	90秒
定盤回転数:	30 rpm
キャリア回転数:	32 rpm
研磨用組成物の供給:	200 cc/分

#### <洗浄条件1>

プラチナリンス (水研磨によるリンス)	
加工圧力:	1 psi (約7 kPa)
加工時間:	20秒
定盤回転数:	100 rpm

キャリア回転数:	103rpm
ブラシスクラブ:	60秒
希フッ酸(0.5%)スピンリンス:	20秒
純水スピンリンス:	10秒
超音波純水スピンリンス:	20秒
純水スピンリンス:	20秒
スピン乾燥:	20秒

【0031】研磨および洗浄を行う前と、行った後でT E O S膜の厚さを測定し、その厚みの差から研磨速度を算出した。なお、T E O S膜の厚さは光学式膜厚測定器(VM-2030、大日本スクリーン株式会社製)を用いて測定した。さらに、研磨および洗浄後のウェエーフ

\*一表面の、0.2μm以上の欠陥数を、表面欠陥測定装置(SP1TBI、KLA-Tencor社製)を用いて測定した。

【0032】得られた結果をまとめると以下の通りであった。

表1

	コロイダルシリカ濃度(重量%)	表面積 粒子径 (nm)	光学式 粒子径 (nm)	研磨速度 (Å/分)	表面欠陥 (個/枚)
実施例1	5	90	220	250	1.5
実施例2	10	90	220	500	2.0
実施例3	15	90	220	700	2.5
実施例4	20	90	220	1000	3.0
実施例5	22	90	220	1100	3.2
実施例6	25	90	220	1250	4.0
実施例7	30	90	220	1500	5.0
実施例8	20	60	220	1500	6.0
実施例9	20	70	220	1400	5.0
実施例10	20	80	220	1200	4.0
実施例11	20	100	220	1000	3.0
実施例12	20	110	220	900	3.0
実施例13	20	120	220	800	2.5
実施例14	20	90	160	800	3.0
実施例15	20	90	180	900	3.0
実施例16	20	90	200	1000	3.0
実施例17	20	90	240	1150	3.0
実施例18	20	90	260	1200	3.0
実施例19	20	90	300	1200	3.0
比較例1	—	—	—	2700	220

【0033】表1の結果より、本発明による研磨用組成物を用いて研磨加工をした場合、用いたコロイダルシリカの表面積粒子径または光学式粒子径の大小にかかわらず、表面欠陥は著しく低いレベルであることがわかる。一方、市販のフュームDシリカスラリーを用いた場合には、表面欠陥が多くなっている。

#### 【0034】実験2

前記実施例4の研磨用組成物、および比較例1の研磨用組成物を用いて、繰り返し洗浄による研磨傷の評価を行った。ここで、繰り返し洗浄による評価は、希フッ酸による洗浄を繰り返し行うことによって、T E O S膜表面にできた研磨傷による欠陥を増幅させ、かつウェエーフ上に付着したコロイダルシリカを極力除去することを目的としている。すなわち、希フッ酸による洗浄を繰り返

返すことで、T E O S膜上に残っていたコロイダルシリカは除去され、一方で表面にできた微細な研磨傷を希フッ酸スピンリンスによって増大させることで、実験1による表面欠陥測定装置で検出されなかったような微細な研磨傷をも検出することを目的としている。

【0035】まず、実験1と同様の研磨条件にて研磨を行った。次いで、研磨後一回目の洗浄は前記した洗浄条件1に従って行った。ただし、希フッ酸スピンリンスの時間は40秒間とした。その後、T E O S膜の表面欠陥を測定し、さらに下記洗浄条件2のプロセスで洗浄を行った後、再度表面欠陥を評価した。この洗浄条件2による洗浄と、表面欠陥の評価を4回にわたって繰り返し実施した。繰り返し洗浄による表面欠陥の推移は図2に示すとおりである。

＜洗浄条件2＞

希フッ酸（0.5%）スピリンス： 70秒

純水スピリンス： 20秒

スピンドック： 20秒

【0036】図2の結果から、本発明による研磨用組成物を用いた場合の表面欠陥は、洗浄を繰り返して増大せず、常に低いレベルで一定であることがわかる。これに対して、比較例1のフュームDシリカによって研磨を行うと、洗浄を繰り返すことによって欠陥が増大しており、研磨によってTEOS膜の表面に、通常の測定では検出できない微細な欠陥が多数生じていたことがわかった。

【0037】実験3：重炭酸アンモニウムによる効果

表2

	重炭酸アンモニウム濃度 (ppm)	電気伝導度 ( $\mu S/cm$ )	粘度 (mPa s)	濾過性
実施例20	50	60	10	濾過に時間を要した
実施例21	70	80	2.5	問題なし
実施例22	80	90	2.1	問題なし
実施例23	150	160	2.0	問題なし
実施例24	200	210	1.9	問題なし
実施例25	300	280	1.8	問題なし
比較例2	0	20	40	濾過不可

【0039】実験4：過酸化水素による効果

実施例4に使用したコロイダルシリカ分散物（濃度20重量%、表面積粒子径90nm、光学式粒子径220nm）に対して、表3に示す通りに過酸化水素の添加量を変化させた研磨用組成物を調製した。なお、重炭酸アンモニウムの濃度は85ppmで一定とした。次いで、各々の研磨用組成物を開口径5 $\mu m$ のフィルターで濾過し※

表3

	過酸化水素濃度 (ppm)	バクテリア発生状況
実施例26	0	数カ所赤いバクテリアのコロニーが発生
実施例27	5	若干赤いコロニーが点在するが使用に問題ない
実施例28	10	バクテリアの発生無し
実施例29	20	バクテリアの発生無し
実施例30	150	バクテリアの発生無し
実施例31	200	バクテリアの発生無し
実施例32	300	バクテリアの発生無し。過酸化水素の気化のため容器に若干のふくらみが発生

この結果より、本発明による研磨用組成物は、過酸化水素を10ppm以上含んでいすば長期にわたって安定に保存できることがわかる。また、過酸化水素を含まない参考例は保存性は劣るものの、研磨に際する研磨傷が少ないという本願発明の効果を十分発揮するものである。

【0042】実験5：pHによる効果

実施例4に使用したコロイダルシリカ分散物（濃度20重量%、表面積粒子径90nm、光学式粒子径220nm

※実施例4に使用したコロイダルシリカ分散物（濃度20重量%、表面積粒子径90nm、光学式粒子径220nm）に対して、表2に示す通りに重炭酸アンモニウムの添加量を変化させた研磨用組成物を調製した。なお、過酸化水素の濃度は20ppmで一定とした。次いで、各々の研磨用組成物を開口径5 $\mu m$ のフィルターで濾過した。このときの濾過性を評価した。さらに、電気伝導度をCONDUCTIVITY METER DS-12（堀場製作所製）により測定し、粘度をオストワルト粘度計により測定した。得られた結果は表2に示すとおりである。

【0038】

※2。

【0040】このようにして得られた各研磨用組成物を、35℃で3ヶ月密閉下放置し、その後、研磨用組成物内にバクテリアが発生しているか否かを目視にて観察した。得られた結果は表3に示すとおりであった。

【0041】

m）に対して、重炭酸アンモニウムを85ppm、過酸化水素を20ppm添加した研磨用組成物を調製した。この研磨用組成物を分割し、それぞれを表5に示すとおりpHに調整した。pHの調整には、アンモニアまたは炭酸を用いた。pHを調整した後、それぞれの研磨用組成物を開口径5 $\mu m$ のフィルターで濾過し、製造直後の粘度を測定した。このように準備したスラリーを50℃で1ヶ月間密閉下放置し、その後の粘度（1ヶ月放置



後の粘度)を測定した。なお、放置によって沈殿が生じた場合には、それらを十分攪拌し、組成物を均一にした後に測定した。得られた結果は表4に示すとおりである。

表4

	pH	粘度 (mPas)	
		製造直後	1ヶ月保存後
実施例33	4	5	5
実施例34	5	2.5	2.5
実施例35	6	2.2	2.2
実施例36	7.5	2.1	2.1
実施例37	8	2.4	2.5
実施例38	9	1.0	1.0

この結果より、pHを4～9の範囲内の組成物は、保存時に粘度値の変化が小さいことがわかる。

#### 【0044】実験6：濾過による効果

実施例4に使用したコロイダルシリカ分散物(濃度20重量%、表面積粒子径90nm、光学式粒子径220nm)に対して、重炭酸アンモニウムを85ppm、過酸化水素を20ppm添加した研磨用組成物を調製した。pHの調整は特に行わなかった。この研磨用組成物を分※20

表5

	フィルター開口径 (μm)	表面欠陥 (個/枚)
実施例39	—	150
実施例40	20	70
実施例41	10	40
実施例42	5	30
実施例43	3	20
実施例44	1	15

【0046】この結果より、濾過を行うことによって表面欠陥が減少することが確認できた。さらに、開口径10μm以下のフィルターによって濾過を行うことによって、表面欠陥が著しく少なくなっており、本発明による研磨用組成物は開口径が10μm以下のフィルターを用いて濾過することが好ましいことがわかる。

※る。

【0043】

※割し、それぞれを表5に示す開口径のフィルターを用いて濾過した。なお、実施例39の研磨用組成物は濾過を行わなかった。これらの研磨用組成物を用いて、実験1と同じ条件で研磨および洗浄、ならびに研磨後の表面欠陥の評価を行った。得られた結果は下記の通りであった。

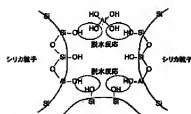
【0045】

#### ★【図面の簡単な説明】

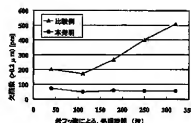
【図1】従来のフュームドシリカ含有スラリーにおけるシリカ微粒子凝集メカニズムの概念図。

【図2】実験2における、繰り返し洗浄による欠陥数の変化を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊 奈 克 芳

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1  
番地の1 株式会社フジインコーポレー  
テッド内

Fターム(参考) 3C047 FF08 GG20

3C058 AA07 CA01 CB02 DA02 DA12